

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 B29C 55/12, C08J 5/18, G11B 5/704 // B29K 77:00, 79:00, B29L 7:00	A1	(11) 国際公開番号 WO97/44182 (43) 国際公開日 1997年11月27日(27.11.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01715 (22) 国際出願日 1997年5月22日(22.05.97) (30) 優先権データ 特願平8/126908 1996年5月22日(22.05.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 家城敏也(IEKI, Toshiya)(JP/JP) 〒607 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町16, A1-47 Kyoto, (JP) 佃 明光(TSUKUDA, Akimitsu)(JP/JP) 〒607 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町16, A1-29 Kyoto, (JP) 筑本稔博(TSUZUKI, Toshihiro)(JP/JP) 〒607 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町16, A2-48 Kyoto, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: FILM OF AROMATIC POLYAMIDE AND/OR AROMATIC POLYIMIDE AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE SAME (54)発明の名称 芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムおよびそれを用いた磁気記録媒体 (57) Abstract A film having a high flatness which is not curled even at a high temperature during the manufacture and use thereof, i.e., which does not encounter the deterioration of the flatness thereof even under the mentioned conditions. This film comprises aromatic polyamide and/or aromatic polyimide, in which maximum and minimum values Pmax, Pmin of degree of orientation and an average degree of orientation Pavr determined on the basis of a Raman spectrum in the cross-sectional direction of the film shall satisfy the expression, (Pmax-Pmin)/Pavrs1.0.		

(57) 要約

平面性に優れ、加工時や製品使用時の高温下でもカール等の平面性悪化が生じないフィルムである。

本発明のフィルムは、芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムであって、フィルムの断面方向におけるラマンスペクトルから求めた配向度の最大値 P_{max} 、最小値 P_{min} 、および平均配向度 P_{avr} が

$$(P_{max} - P_{min}) / P_{avr} \leq 1.0$$

を満たすものである。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア共和国
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
HG	ブルガリア	GR	ギリシャ	LA	ラオス	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モロニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CF	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

明 細 書

芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルム
およびそれを用いた磁気記録媒体

技術分野

本発明は、芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムに関するものである。さらにはカールのない平面性に優れた芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムに関するものである。

技術背景

従来から、芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムはその優れた機械特性、耐熱性から磁気記録媒体用ベースフィルム、フレキシブルプリント基板、感熱転写フィルムなどの用途として用いることが提案されている。これらの用途に用いられるベースフィルムには、製品加工時の歩溜まりや製品の機能に影響するためカールやしわのないフラットな平面が要求されている。

特に近年高密度記録化が進むビデオテープやデータメモリー用テープなどの磁気記録媒体用ベースフィルムとしての使用が提案されている。これらの用途では磁性層の塗布後の乾燥工程や蒸着時に高温にさらされるが、この時カールやしわなどの平面性悪化が生じると、製品の巻き姿が悪くなったり、ヘッドタッチが悪化するために十分な電磁変換特性を得ることができないなどの問題がある。

発明の開示

本発明は、フィルム製造時のカールや、フィルム加工時または製品使用時の厳しい条件下においても、カールなどの平面性の悪化のないフィルムを提供するものである。

本発明の目的は、芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムであって、フィルムの断面方向におけるラマンスペクトルから求めた配向度の最大値 P_{\max} 、最小値 P_{\min} 、および平均配向度 P_{avr} が

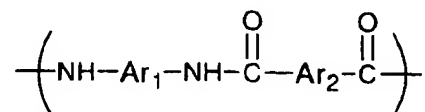
$$(P_{\max} - P_{\min}) / P_{\text{avr}} \leq 1.0$$

を満たすことを特徴とするフィルムによって達成できる。

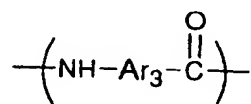
発明を実施するための最良の形態

本発明の芳香族ポリアミドとは、次の一般式 (I) および／または一般式 (II) で表される繰り返し単位を 50 モル％以上含むものが好ましく、70 モル％以上からなるものがより好ましい。

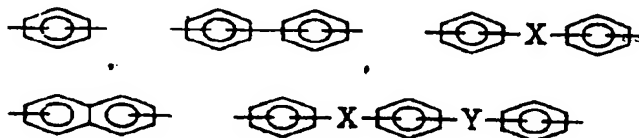
一般式 (I)



一般式 (II)



ここで、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は例えば、



などが挙げられ、X、Yは



等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、塩素、フッ素、臭素などのハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基（特にメチル基）、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基等で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

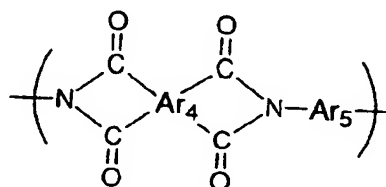
特性面からは上記の芳香環がパラ位で結合されたものが、全芳香環の 50％以上、好ましくは 75％以上を占める重合体が、熱寸法安定性がよく高弾性率のフ

フィルムが得られるため好ましい。また芳香環上の水素原子の一部がハロゲン基（特に塩素）で置換された芳香環が全体の30%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上であると、吸湿率が小さくなるため好ましい。

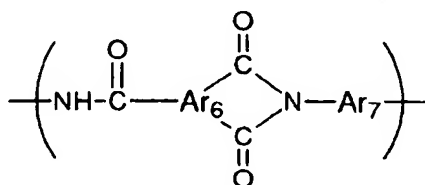
本発明の芳香族ポリアミドは、一般式（I）および／または一般式（II）で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものであって、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

本発明における芳香族ポリイミドとは、重合体の繰り返し単位の中に芳香環とイミド環を1つ以上含むものであり、一般式（III）および／または一般式（IV）で示される繰り返し単位を50モル%以上含むものが好ましく、より好ましくは70モル%以上である。

一般式（III）



一般式（IV）



ここでAr₄、Ar₆は、少なくとも1個の芳香環を含み、イミド環を形成する2つのカルボニル基は芳香環上の隣接する炭素原子に結合している。このAr₄は、芳香族テトラカルボン酸あるいはこの無水物に由来する。代表例としては次の様なものが挙げられる。

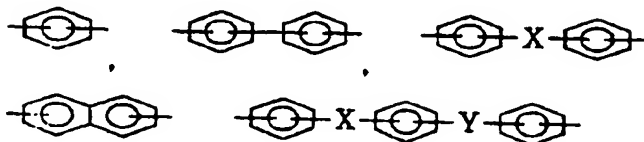


ここでZは、



等から選ばれるが、これに限定されるものではない。

また、Ar₆は無水カルボン酸あるいはこのハライドに由来する。Ar₅、Ar₇は例えば



などが挙げられ、X、Yは、



等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、塩素、フッ素、臭素などのハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基（特にメチル基）、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基等で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

本発明の芳香族ポリイミドは、一般式(III)および/または一般式(IV)で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものであって、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

また本発明の芳香族ポリアミド及び/又は芳香族ポリイミドには、フィルムの物性を損なわない程度に滑剤、酸化防止剤その他の添加剤等がブレンドされていてもよい。

本発明において、フィルムの断面方向におけるラマンスペクトルから求めた配向度の最大値P_{max}、最小値P_{min}、および平均配向度P_{avr}が

$$(P_{max} - P_{min}) / P_{avr} \leq 1.0$$

であることが必要である。(P_{max} - P_{min}) / P_{avr}がこの範囲内であるフィルムは、フィルム製造時にカールや波打ちなどの平面性悪化が起こり難い。また、加工時あるいは加工後の温度変化に対しても良好な平面性を保つことができる。例えば、磁気記録媒体製造時において、磁性体塗布後の乾燥工程や蒸着時にもカ

ールが発生するなどの平面性悪化は起きず、製造した磁気テープから高出力を得ることができる。

$(P_{\max} - P_{\min}) / P_{\text{avr}}$ は、好ましくは0.7以下、さらに好ましくは0.5以下であるとその効果が著しい。

また、フィルムの断面を中心線で分けした時の一方における平均配向度を P_a 、残りの半分における平均配向度を P_b ($P_a \geq P_b$)としたとき、

$$P_a / P_b \leq 1.5$$

を満たすことが、成形されたフィルム自体のカールや、加工時および使用時にいて高温下にさらされたときのカールがより一層起こり難くなり好ましい。 P_a / P_b はより好ましくは1.3以下、さらに好ましくは1.1以下である。

フィルムの断面方向における平均の配向度 P_{avr} は、加工時のハンドリング性や加工性の観点からフィルムに適度の剛性を持たせるため $4.0 \leq P_{\text{avr}} \leq 15$ であることが好ましく、 $6.0 \leq P_{\text{avr}} \leq 10$ であるとより好ましい。

このように、フィルムの厚み方向の均質性が製造時の平面性、および加工時や使用時の平面性にもっとも重要な点であるが、さらに、フィルム全体の寸法安定性が良好であればフィルムの加工性が向上するので更に好ましい。

すなわち、本発明におけるフィルムの220℃における熱収縮率は少なくとも一方向、好ましくはすべての方向で5%以下であることが製品の加工工程におけるカールなどの平面性悪化の防止の観点から好ましい。

本発明のフィルムの厚みは、0.1～150 μm が好ましく、より好ましくは1～80 μm 、さらに好ましくは0.1～20 μm である。

本発明のフィルムには、フィルムに適度な走行性付与するために粒子を含有させても良い。含有される粒子の粒径および含有量は用途により適宜選択されるべきであるが、その平均一次粒径は複合材との接着性、磁気テープとしたときのテープと磁気ヘッドとの密着性および電磁変換特性の観点から、0.01～2 μm であることが好ましい。また、フィルムに含有される粒子の含有量についても同様の観点から、0.001～5 wt%であることが好ましく、さらに好ましくは0.05～3 wt%である。

粒子の種類としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、

CaCO₃、カーボンブラック、ゼオライト、その他の金属微粉末などの無機粒子や、シリコン粒子、ポリイミド粒子、架橋共重合体粒子、架橋ポリスチレン粒子、テフロン粒子などの有機高分子などがあるが、耐熱性の点から無機粒子の方がより好ましい。

フィルムの表面粗さは、用途により適切な設計がなされるべきであるが、磁気記録用途としては、JIS-B-0601-1976に準じてカットオフ0.008 μmで測定した中心線平均粗さR_aとして0.1~100 nm、より好ましくは0.2~50 nmであり、十点平均粗さR_zとして、0.5~500 nm、より好ましくは1~400 nmである。

本発明におけるフィルムの吸湿率は、吸湿による寸法変化や平面性悪化の防止、磁気テープとしたときの電磁変換特性の悪化の防止の観点から3.5%以下であることが好ましく、2.5%以下であることがより好ましい。

本発明におけるフィルムの伸度は10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上であるとテープが適度な柔軟性を持ち加工性に優れるので望ましい。

本発明におけるフィルムの引張弾性率は、長手方向、幅方向ともに6 GPa以上好ましくは8 GPa以上であると薄膜化しても取り扱いやすく、磁気テープとした場合にはヘッドタッチが良好であり、電磁変換特性が良好となる。

また本発明のフィルムはもちろん単層フィルムでも用いられるが、積層フィルムであっても良い。

本発明のフィルムは、フレキシブルプリント基板、感熱転写リボン、コンデンサー用途、磁気記録媒体用ベースフィルム等のさまざまな用途に使用できる。

磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いる場合には、片面または両面に磁性層を設けて磁気記録媒体とする。

磁気テープの磁性層を形成する方法は、酸化鉄、酸化クロム、Fe、Co、Fe-Co、Fe-Co-Ni、Co-Ni等の強磁性粉末を各種バインダーを用いて磁性塗料とし支持体フィルム上に塗布する方法、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの真空薄膜形成法があり限定されるものではないが、その製造過程でフィルムが高温にさらされる真空薄膜形成法において特に

有効である。

さらに、磁性層を設けた後、磁性層と反対側の面に更に走行性を向上させるために、公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

こうして、磁性層を設けたフィルムは所定の幅にスリットして磁気記録媒体となる。

また、本発明のフィルムは厚みが $6.5\mu\text{m}$ 以下、幅が $2.3\sim 13.0\text{mm}$ であって、記録密度（非圧縮時）が $8\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上である磁気テープとしたときにその効果が十分に発揮できるので好ましく採用される。ここで定義する記録密度とは、1カセットあたりの全記録容量を使用されている磁気テープの（長さ×幅）で除したものである。

支持体の厚みは、より好ましくは、 $4.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3.5\mu\text{m}$ 以下であり、磁気記録媒体としての記録密度は、より好ましくは $25\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上、さらに好ましくは $34\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上である。

磁気テープに代表される磁気記録媒体は近年ますます小型化、高容量化の要請が高いが高容量化を実施する上で以下のポイントがある。一つは、支持体の厚さを薄くして長尺化により全体としての記録容量を向上させる方法であり、もう一つは、トラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化などにより単位面積当たりの記録容量を向上させる方法であり、一般にはこれらを併用する傾向にある。支持体の厚みを薄くする場合には、支持体の剛性が高いことがもちろん必要であるが、平面性の悪化の影響は支持体が厚いときに比べて大きくなる傾向が見られる。また、トラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化により従来以上の平面性が求められる。すなわち、磁気テープのわずかな部分的平面性の悪化によっても、位置ずれによるデータの欠落等が発生するおそれがある。本発明のフィルムを用いた磁気テープは平面性が良好なため、こうした高容量化の要請に対し、好適に応えることができる。このようにして得られた磁気記録媒体の好ましい用途としては、例えば 8mm 、デジタルビデオカセット等の民生用、プロ用、D-1, 2, 3等の放送局用、DDS-2, 3, 4、QIC、データ 8mm などのデータストレージ用が挙げられ、これらに限定されるものではないが、特に、データ欠落等の信頼性が重視されるデータストレージ用途に好適に用いることができる。

次に本発明のフィルムを得るための製造方法を例をあげて説明する。

まず芳香族ポリアミドであるが、酸クロリドとジアミンから得る場合には、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性有機極性溶媒中で、溶液重合したり、水系媒体を使用する界面重合などで合成される。ポリマ溶液は、単量体として酸クロリドとジアミンを使用すると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの無機中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機中和剤が使用される。また、イソシアネートとカルボン酸との反応は、非プロトン性有機極性溶媒中、触媒の存在下で行なわれる。

これらのポリマ溶液はそのまま製膜原液として使用してもよく、あるいはポリマを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶剤に再溶解して製膜原液を調製してもよい。

本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためにはポリマの固有粘度 η_{inh} （ポリマ 0.5 g を 98% 硫酸中で 100 ml の溶液として 30℃ で測定した値）は、0.5 以上であることが好ましい。

一方、芳香族ポリイミドあるいはポリアミド酸の溶液は次のようにして得られる。即ち、ポリアミド酸はN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性有機極性溶媒中で、テトラカルボン酸二水物と芳香族ジアミンを反応させて調製することができる。また芳香族ポリイミドは前記のポリアミド酸を含有する溶液を加熱したり、ピリジンなどのイミド化剤を添加してポリイミドの粉末を得、これを再度溶媒に溶解して調製できる。

粒子の添加方法は、粒子を予め溶媒中に十分スラリー化した後、重合用溶媒または希釈用溶媒として使用する方法や、製膜原液を調製した後に直接添加する方法などがある。

製膜原液には溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加する場合もある。製膜原液中のポリマ濃

度は2～40wt%程度が好ましい。

上記のように調製された製膜原液は、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行なわれる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがありいずれの方法で製膜されても差し支えないがポリマー溶液中に無機塩が含まれる場合には、これを抽出するために湿式工程が必要であり乾湿式法または湿式法を用いる。

$(P_{\max} - P_{\min}) / P_{\text{avr}}$ 、 P_a / P_b が本発明の範囲を満たす芳香族ポリイミドフィルム及び／または芳香族ポリイミドフィルムを得る望ましい方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。一つは、フィルム成形時に除去される溶媒の脱溶媒速度を後述するある範囲に制御してフィルム形成を行う方法であり、一つは脱溶媒時のフィルム両面からの脱溶媒速度差を小さく抑える方法である。両者を組み合わせた方法はもちろん望ましい。また、製造過程で使用するニップロールの駆動ロール、フリーロールの周速差を0.5%以内に抑える、フィルム表裏の熱処理温度差を3℃以内に抑える等の方法も好ましく用いることができる。

乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己支持性をもつポリマー濃度(PC)35～60wt%まで乾燥する。この乾式工程において目的とする厚み方向に均質なフィルムを得るためには、フィルムの片面からの急激な溶媒抽出を抑えるため、溶媒抽出速度を0.01～1(wt%/sec)にすることが好ましい。そのための乾燥温度、風速、時間はポリマー組成、濃度、製膜するフィルムの厚みにより適宜選ばれるべきである。溶媒抽出速度が1(wt%/sec)より大きい場合には、フィルムの片側にのみ体積収縮による配向が発生して、本発明には不利である。0.01(wt%/sec)未満ではフィルム成形速度が極端に遅くなるため生産性の観点から不利である。また、支持体表面温度を(熱風温度-20℃)以上にすることも $(P_{\max} - P_{\min}) / P_{\text{avr}}$ 、 P_a / P_b を本発明の範囲内にするために好ましい方法である。支持体表面温度を(熱風温度-20℃)よりも高温にすることにより、蒸発し難いキャストフィルムの支持体側の溶媒の蒸発を促進し剥離時のフィルムの厚み方向の配向差やポリマー濃度差を小さくすることができる。また、赤外線などの輻射熱によりフィルム内部から溶媒を加熱することも有効である。

乾式工程を終えたフィルムは冷却された後、支持体から剥離されて次の湿式工程の湿式浴に導入され、脱塩、脱溶媒が行われる。この際、厚み方向に均質性の良いフィルムを得るためには、フィルムの各面からの溶媒の抽出を制御することが重要である。ベルト上で脱溶媒され剥離されたフィルムは、フィルムの厚み方向に溶媒の濃度勾配ができていることがあり、このままフィルムの両面から同様に抽出を行うと最終フィルムに厚み方向の不均一性が生じる原因となる。例えば、フィルムのベルト面側の溶媒濃度がエア一面側の溶媒濃度より大きくなっている場合には、ベルト面側からの脱溶媒速度をエア一面側より大きくすることが必要となる。フィルムの一方向の面からの溶媒抽出速度を大きくする方法としては、溶媒抽出を促進したいフィルム面に、湿式浴溶液をノズル等で吹きかけた後湿式浴中にフィルムを導く方法、湿式浴中において溶媒抽出を促進したいフィルム面に当てる湿式溶液の流速を他方のフィルム面より大きくする方法等を用いることが有効である。湿式浴組成は、ポリマーに対する貧溶媒であれば特に限定されないが、水、あるいは有機溶媒／水の混合液を用いることができる。有機溶媒／水混合液の組成比は有機溶媒／水＝70／30～0／100であるが、好ましくは60／40～30／70であるとフィルムの厚み方向に均質性が良い。また、湿式浴中には無機塩が含まれていてもよいが最終的には多量の水でフィルム中に含まれる溶媒、無機塩を抽出することが好ましい。

湿式法で製膜する場合には、原液を口金から直接湿式浴中に押し出すか、又は一旦ドラムなどの支持体上に押し出し、支持体ごと湿式浴中に導入する方法が用いられる。湿式浴組成としては、水、有機溶媒、無機塩水溶液およびそれらの混合浴を用いることができる。溶媒抽出速度を0.01～10 (wt % / sec) にするように浴組成、温度を調節することが好ましく、さらに好ましくは0.1～5 (wt % / sec) である。溶媒抽出速度が10 (wt % / sec) より大きい場合には、急激な溶媒抽出により、厚み方向の均一性が悪くなり ($P_{\max} - P_{\min}$) / P_{avr} や P_a / P_b が本範囲を外れたり、フィルムが失透する可能性がある。また、湿式法においてもフィルムを支持体から剥離した後のフィルム両面からの溶媒抽出を制御することも、厚み方向の均一性を良くするために有効である。最終的には水浴を通して、フィルム中およびフィルム表面の溶媒、無機塩水

溶液を除去する。

湿式工程を通ったフィルムは、続いて、テンター内で乾燥、熱処理が行なわれてフィルムとなる。

以上のように形成されるフィルムは機械特性の向上のため、その製膜工程中の湿式工程中、テンター内で延伸が行なわれるが、延伸倍率は面倍率で1.0～4.0（面倍率とは延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。）の範囲内にあることが好ましい。

延伸後フィルムには熱寸法安定性向上や吸湿率低減のため熱処理が施されるが、熱処理は200～450℃で1秒～5分間行われるのが好ましい。この際、熱処理はフィルムの表裏の配向度差を小さくするためフィルムの両面から均一に温度差が3℃以内で施されることが好ましい。

なお本発明のフィルムは、積層フィルムであってもよい。例えば2層の場合には、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、それぞれ異なる粒子を添加した後、積層する。さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。

以上のようにして本発明のフィルムが得られるがこれらに限定されるものではない。

本発明における物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法による。

(1) 配向度

フィルムをエポキシ樹脂に包埋後、ミクロトームでフィルムの幅方向－厚み方向に対する断面に対して厚さ1 μm の切片を作製した。この切片を下記の装置、条件でレーザーラマンマイクロプローブ法により測定した。レーザー光のスポット径は1 μm で測定した。該断面に対して、フィルム表面に対して平行な（つまり幅方向に）偏光面を有するレーザー光を照射し、得られるベンゼン環のC=C伸縮振動モードに帰属される1617 cm^{-1} 付近のラマン散乱光のフィルム表面に対して平行な成分の強度I（平行）と、フィルム表面に対して垂直な（つまり厚み方向に）偏光面を有するレーザー光を照射し、得られる1617 cm^{-1} 付近のラマン散乱光のフィルム表面に垂直な成分の強度I（垂直）とから強度比 $P = I$

(平行) / I (垂直) を配向度として求めた。測定は、フィルム厚み方向に $1 \mu\text{m}$ 毎に 4 点以上行い、フィルム厚みが $4 \mu\text{m}$ 未満の場合には、測定間隔が均等かつ 4 点以上になるように測定した。得られた P の最大値を P_{max} 、最小値を P_{min} 、全測定値の平均値を P_{avr} 、厚み方向の中心線で 2 分したときの一方およびもう一方の平均値を P_a 、 P_b (ただし $P_a \geq P_b$) とした。

装置: Ramanor T-64000 (Jobin Yvon 社製)

光源: Ar⁺レーザー (NEC GLG3460 5145A)

(2) 熱収縮率

巾 10 mm 、試長 200 mm にフィルムをサンプリングし 220°C のオープンで 10 分間加熱してから試験片を取り出し、放冷後下式により算出した。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (\text{試長} - \text{加熱後の長さ}) / \text{試長} \times 100$$

(3) 弾性率、伸度

オリエンテック社製引張試験機を用いて、幅 10 mm 、長さ 50 mm 、引張速度 300 mm/分 でフィルムの弾性率、伸度を測定した。

(4) 吸湿率

150°C 、 60 分間乾燥した後のフィルム重量 (W_1) と、次いで該フィルムを $75\% \text{ RH}$ 中に 48 時間放置した後のフィルム重量 (W_2) を測定し、下記の計算式により算出した。

$$\text{吸湿率 (\%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100$$

(5) 溶媒抽出速度

ポリマー溶液を支持体上に吐出し、溶媒の抽出を開始してから自己支持性をもって剥離するまでのフィルム中の溶媒の平均減少速度を溶媒抽出速度とした。

溶媒抽出速度は、ポリマー原液の溶媒濃度 SC_1 (wt%)、フィルムを支持体から剥離したときの溶媒濃度 SC_2 (wt%)、および溶媒抽出時間 t (sec) から下式により求めた。(但し、湿式法にて支持体を用いない場合は、湿式浴にフィルムを導入してから 10 秒後のフィルム中の溶媒濃度を SC_2 、溶媒抽出時間 t を 10 sec とした。)

$$\text{溶媒抽出速度 (wt\%/sec)} = (SC_1 - SC_2) / t$$

フィルム中の溶媒濃度は、試料フィルムを水中に浸漬し、抽出される溶媒量を

ガスクロマトグラフィー等の手法で測定し、求めることができる。また、硫酸の測定は、硫酸イオンを常法（例えば、新実験化学講座9（丸善）のp215参照）により定量することにより可能である。

（6）平面性

フィルムを5cm四方に切り出し、25℃、40%RHの室内に10分以上放置し、ガラス板上に置いたときの4つの頂点部分の盛り上がりのカセットメーターで測定し、その平均値を求め、下記の基準で評価し○および△を良好とした。

盛り上がりが0mm以上1mm未満：○

1mm以上3mm未満：△

3mm以上：×

（7）加工後の平面性

フィルムを蒸着機内に装填し、 10^{-2} TorrのAr雰囲気下で片面をグロー処理し、次いで 10^{-6} Torrまで真空にして120℃に加熱したドラムに沿わせて、電子ビーム蒸着によりCo-Ni合金（Co80wt%、Ni20wt%）を0.1μmの膜厚になるように蒸着した。

蒸着したフィルムを6.35mm幅にスリットし、カセットに組込みテープとした。

テープの巻き姿およびテープの状態を顕微鏡で観察し、下記の基準で評価し、○、△を良好とした。

○・・・テープにカールや巻き崩れが全くない。

△・・・テープにカールや巻き崩れが少し見られる。

×・・・テープにカールが大きく巻き崩れが多く見られる。

（8）電磁変換特性

各テープについて、リファレンステープに対する4MHzにおけるRF出力をデッキを使用して測定し、下記の基準で評価し、○、△を良好とした。

○・・・+2dB以上

△・・・0以上+2dB未満

×・・・0dB未満

次に、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。

実施例 1

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に芳香族ジアミン成分として 85 モル % に相当する 2-クロルパラフェニレンジアミンと、15 モル % に相当する 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに 98.5 モル % に相当する 2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2 時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度 10.5 重量 % の芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径 45 nm のコロイダルシリカ粒子をポリマ当たり 0.3 wt % 添加した。

このポリマ溶液をフィルターで濾過した後、乾式工程に導入しベルト温度 150℃ のエンドレスベルト上に流延し、160℃ の熱風で溶媒抽出速度 0.2 (wt % / sec) で加熱を行い溶媒を蒸発させ、自己支持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。次に NMP / 水 = 40 / 60、温度 50℃ の溶液をフィルムのベルト面側からノズルを用いて吹きかけた後、フィルムを同組成の溶液を用いた湿式浴中に導入して 5 分間残存溶媒と中和で生じた無機塩や不純物の抽出を行なった後、さらに 50℃ の水浴に 5 分間フィルムを導入して抽出を行った。この間にロール間でフィルムを長手方向 (MD) に 1.2 倍延伸した。次にテンターで巾方向 (TD) に 1.3 倍延伸しながら乾燥と熱処理をフィルム両面から 280℃ で行った後徐冷して厚み 4.4 μ m のフィルムを得た。

このフィルムのレーザーラマンマイクロプローブ法で厚み方向に 4 点測定して得られた配向度 P の値は、フィルムの片面から順に 6.49、12.53、9.06、7.91 であり、 $(P_{\max} - P_{\min}) / P_{\text{avr}}$ は 0.67、 P_a / P_b は 1.1、 P_{avr} は 9.0 であった。得られたフィルムの平面性を評価したところ、カールはなく○で良好であった。このフィルムの熱収縮率は長手方向、幅方向各々 2.4、2.3 %、弾性率は長手方向、幅方向各々 13、13 GPa、伸度は長手方向、幅方向各々 45、45 %、吸湿率は 1.5 % であった。また、このフィルムを用いて作成した磁気テープの平面性も○で良好、磁気変換特性も○で良好であった。また、記録密度 8 キロバイト / mm² での記録、再生にも十分に耐えるものであった。

実施例 2 ～ 4

実施例 1 と同じポリマー溶液を用いて、表 1 に挙げた条件で実施例 1 と同様に製膜し、フィルムを得た。このフィルムの評価結果は表 2 のようになり、平面性、加工時平面性、電磁変換特性のいずれも良好であった。

実施例 5

NMP に芳香族ジアミン成分として 100 モル％に相当する 2-クロルパラフェニレンジアミンを溶解させ、これに 5 モル％に相当するイソフタル酸クロリド、93.5 モル％に相当する 2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2 時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度 9.5 重量％の芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径 45 nm のコロイダルシリカ粒子をポリマ当たり 0.3 wt %w 添加した。

得られたポリマー溶液を表 1 に挙げた条件で実施例 1 と同様に製膜し、厚さ 10 μ m のフィルムを得た。

このフィルムの $(P_{\max} - P_{\min}) / P_{\text{avr}}$ は 0.55、 P_a / P_b は 1.3、 P_{avr} は 5.8 であった。得られたフィルムの平面性を評価したところ、カールはなく○で良好であった。また、このフィルムを用いて作成した磁気テープは若干カールしており平面性評価は△で良好、磁気変換特性も△で良好であった。

実施例 6

実施例 5 と同じポリマー溶液をフィルターで濾過した後、エンドレスベルト上にキャストした。ついで、直ちにベルトごと 30℃ の 40 重量％ LiCl 水溶液中に導入し、溶媒抽出速度 0.3 (wt % / sec) で溶媒を抽出しベルトから剥離した。その後、さらに 50℃ の水浴中で 5 分間水洗した後、テンターに導きフィルムの両面から 280℃ の熱風で乾燥と熱処理を行った。この間に、長手方向に 1.1 倍、幅方向に 1.2 倍延伸し厚さ 8.0 μ m のフィルムを得た。

このフィルムの $(P_{\max} - P_{\min}) / P_{\text{avr}}$ は 0.44、 P_a / P_b は 1.2、 P_{avr} は 8.2 であった。得られたフィルムの平面性を評価したところ、カールはなく○で良好であった。このフィルムの熱収縮率は長手方向、幅方向各々 1.7、1.5 %、弾性率は長手方向、幅方向各々 16、17 GPa、伸度は長手方向、幅方向各々 30、25 %、吸湿率は 1.3 % であった。また、このフィルム

を用いて作成した磁気テープは若干カールが見られたが平面性評価は△で良好、磁気変換特性は○で良好であった。

実施例 7

パラフェニレンジアミンとテレフタル酸クロリドから重合したポリ-p-フェニレンテレフタルアミド (PPTA、 $\eta_{inh}=5.8$) を濃度 98.5% の濃硫酸に溶解し、ポリマー濃度 11% の原液を調製した。この溶液に、一次粒径 45 nm のコロイダルシリカ粒子をポリマ当たり 0.3 wt% 添加した。この原液は光学異方性を有していた。この原液を 60℃ に保ったまま真空下で脱気した。

このポリマーをフィルターを通してタンタル製のエンドレスベルト上にキャストした。続いてベルト上で相対湿度 85%、温度 90℃ の加湿空気を吹き付けて、流延ポリマー溶液を光学等方化し、ベルトと共に 40% 硫酸水溶液中に導いて硫酸抽出速度 1.5 (wt%/sec) で凝固させフィルムをベルトから剥離した。ついで凝固フィルムを約 30℃ の温水中で洗浄、次に 1% NaOH 水溶液中で中和、更に室温の水中を走行させて洗浄した。この間にロール間で長手方向に 1.2 倍延伸した。さらにテンターで幅方向に 1.3 倍延伸しながら乾燥と熱処理をフィルム両面から 350℃ で行った後、徐冷して厚さ 5.2 μ m のフィルムを得た。

このフィルムの $(P_{max}-P_{min})/P_{avr}$ は 0.29、 P_a/P_b は 1.0、 P_{avr} は 9.9 であった。得られたフィルムの平面性を評価したところ、カールはなく○で良好であった。このフィルムを用いて作成した磁気テープの平面性評価は○で良好、磁気変換特性も○で良好であった。

比較例 1

NMP に芳香族ジアミン成分として 40 モル% に相当するメタフェニレンジアミンと 60 モル% に相当する 4,4'-ジアミノジフェニルメタンを溶解させ、これに 99 モル% に相当するテレフタル酸クロリドを添加し、2 時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度 11 重量% の芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径 45 nm のコロイダルシリカ粒子をポリマ当たり 0.3 wt% 添加した。

このポリマー溶液をフィルターで濾過した後、乾式工程に導入しベルト温度 1

00℃のエンドレスベルト上に流延し、200℃の熱風で溶媒抽出速度1.2 (wt%/sec) で加熱を行い溶媒を蒸発させ、自己支持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。次に湿式浴として温度50℃の水浴を用いこの湿式浴中にフィルムを導入して、10分間残存溶媒と中和で生じた無機塩や不純物の抽出を行なった。この間にロール間でフィルムを長手方向に1.1倍延伸した。次にテンターで巾方向に1.1倍延伸しながら乾燥と熱処理をフィルム両面から250℃で行った後徐冷して厚み10μmのフィルムを得た。

このフィルムの物性は表2のようになり、大きくカールしており、平面性は×で不良であった。このフィルムの熱収縮率は長手方向、幅方向各々6.2、6.5%であり、弾性率は長手方向、幅方向各々5.5GPa、伸度は長手方向、幅方向各々70、65%、吸湿率は4.0%であった。また、このフィルムを磁気テープに加工したが、カールが著しく、巻き姿も端面ずれが生じており不良であった。磁気変換特性も不良であった。

比較例 2

実施例1と同じポリマーを用い、表1の条件で比較例1と同様に製膜した。得られたフィルムには若干カールが見られるが平面性は良好であった。作成した磁気テープはカールが大きく平面性、磁気変換特性ともに×で不良であった。

比較例 3

実施例1と同じポリマーを用い、熱固定をフィルムのエア一面側からのみ280℃で行ったほかは比較例2と同様にして製膜し厚さ9.0μmのフィルムを得た。

得られたフィルムは、大きくカールしており平面性は不良、作成した磁気テープの平面性、磁気変換特性も×で不良であった。

表1、2に実施例、比較例の物性、評価結果をまとめた。

表 1

	ベルト温度 (℃)	乾燥温度 (℃)	溶媒抽出速度 (wt%/sec)	延伸倍率 (MD/TD)	熱固定温度 (℃)
実施例 1	150	160	0.2	1.2/1.3	280
実施例 2	120	120	0.08	1.2/1.3	280
実施例 3	130	160	0.6	1.2/1.3	280
実施例 4	150	160	0.05	1.1/1.2	320
実施例 5	100	150	0.1	1.1/1.2	250
実施例 6	---	---	0.3	1.1/1.2	280
実施例 7	---	---	1.5	1.2/1.3	350
比較例 1	100	200	1.2	1.1/1.1	250
比較例 2	200	220	1.1	1.2/1.3	280
比較例 3	200	220	1.1	1.2/1.3	280(片面)

表 2

	厚み (μm)	$\frac{P_{\text{max}}-P_{\text{min}}}{P_{\text{avr}}}$	P_a/P_b	P_{avr}	平面性	加工後 平面性	電磁変換 特性
実施例 1	4.4	0.67	1.1	9.0	○	○	○
実施例 2	5.8	0.20	1.0	8.8	○	○	○
実施例 3	3.0	0.62	1.3	9.1	△	△	○
実施例 4	16	0.45	1.2	6.3	○	○	○
実施例 5	10	0.55	1.3	5.8	○	△	△
実施例 6	8.0	0.44	1.2	8.2	○	△	○
実施例 7	5.2	0.29	1.0	9.9	○	○	○
比較例 1	10	1.1	1.6	5.5	×	×	×
比較例 2	12	1.1	1.5	8.4	△	×	×
比較例 3	9.0	1.2	1.6	8.7	×	×	×

産業上の利用可能性

本発明により、耐熱性、機械特性に優れた芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムを用いて磁気記録媒体、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、感熱転写リボン等を製造する際に、表裏の配向度の比が一定範囲である厚み方向に均質なフィルムを用いることにより、上記用途に用いた場合に高温高湿下での耐久性にすぐれた製品を提供することができる。特に磁気記録媒体用ベースフィルムとして使用した場合には高温での長期間繰り返し使用においても、良好な電磁変換特性をもつ磁気記録媒体を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルムであって、フィルムの断面方向におけるラマンスペクトルから求めた配向度の最大値 P_{\max} 、最小値 P_{\min} 、および平均配向度 P_{avr} が

$$(P_{\max} - P_{\min}) / P_{\text{avr}} \leq 1.0$$

を満たすことを特徴とする芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルム。

2. フィルムの断面を中心線で区分けした時の一方における平均配向度を P_a 、残りの半分における平均配向度を P_b ($P_a \geq P_b$) としたとき、

$$P_a / P_b \leq 1.5$$

を満たすことを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルム。

3. $0 \leq P_{\text{avr}} \leq 1.5$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルム。

4. 220°C における少なくとも一方向の熱収縮率が5%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の芳香族ポリアミド及び／または芳香族ポリイミドからなるフィルム。

5. 請求項1～4のいずれかに記載のフィルムの少なくとも片面に磁性層を設けてなることを特徴とする磁気記録媒体。

6. フィルムの厚みが $6.5 \mu\text{m}$ 以下、幅が $2.3 \sim 13.0 \text{ mm}$ であって、磁気記録媒体としての記録密度が $8 \text{ キロバイト} / \text{mm}^2$ 以上であるテープ状磁気記録媒体であることを特徴とする請求項5に記載の磁気記録媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ B29C55/12, C08J5/18, G11B5/704 // B29K77:00, B29K79:00, B29L7:00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ B29C55/12, C08J5/18, G11B5/704 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1960 - 1997 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-136156, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 17, 1994 (17. 05. 94), Claim (Family: none)	1 - 6
A	JP, 7-256750, A (Toyobo Co., Ltd.), October 9, 1995 (09. 10. 95), Claim (Family: none)	1 - 6
PA	JP, 8-134233, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 28, 1996 (28. 05. 96), Claim & WO, 9531495, A & EP, 759454, A	1 - 6
PA	JP, 9-71670, A (Toray Industries, Inc.), March 18, 1997 (18. 03. 97), Claim (Family: none)	1 - 6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search June 9, 1997 (09. 06. 97)		Date of mailing of the international search report June 17, 1997 (17. 06. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁶ B29C55/12, C08J5/18, G11B5/704// B29K77:00, B29K79:00, B29L7:00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁶ B29C55/12, C08J5/18, G11B5/704		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1960-1997年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1997年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-136156, A (旭化成工業株式会社) 17. 5月. 1994 (17. 05. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 7-256750, A (東洋紡績株式会社) 9. 10月. 1995 (09. 10. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
PA	J P, 8-134233, A (旭化成工業株式会社) 28. 5月. 1996 (28. 95. 96), 特許請求の範囲 & WO, 9531495, A & EP, 759454, A	1-6
PA	J P, 9-71670, A (東レ株式会社) 18. 3月. 1997 (18. 03. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 06. 97	国際調査報告の発送日 17.06.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 綿谷 晶廣	4 F 7639
	電話番号 03-3581-1101	内線 3430